

UOT 665.547.562.4

2.6 DİİZOPROPİL-4-METİLFENOLUN ALINMA PROSESİNİN TƏDQIQI**HACIYEVA XƏYALƏ ƏMİRASLAN qızı***Sumqayıt Dövlət Universiteti, assistent**Açar sözlər: 4-metilfenol, 2-propanol, alkilləşmə 2-izopropil-4-metilfenol, 2.6-diizopropil-4-metilfenol palladium tərkibli seolit, selektivlik.*

Antioksidantlar, stabilizatorlar istehsalında istifadə olunan 2.6-diizopropil-4-metilfenol (2.6DİP4MF) keyfiyyət göstəricilərinə görə, 2.6-diüçlübutil-4-metilfenola (ionola) yaxın olub (1-2) xammal baxımından ölkəmiz üçün daha əlverişli sayılır (3). 4-metilfenolun propilen və ya izopropil spirti ilə alkilləşməsindən əmələ gələn bu qiymətli yarımməhsulun alınması bir və ya ikimərhələli olub mükəmməl texnologiyanın yaradılmasını tələb edir. Belə ki, birmərhələli prosesdə 4-metilfenolun birbaşa 2.6-diizopropil-4-metilfenola alkilləşməsi, ikimərhələli texnologiyada isə 4-metilfenolun əvvəlcə 2-izopropil-4-metilfenola (2İP4MF) çevrilməsi, daha sonra isə alınan monoizopropilkrezolun alkilləşərək 2DİP4MF əmələ gətirməsidir. 4-metilfenolun alkilləşdirici agenti 2-propanol olmuşdur.

Tədqiqatlar palladium tərkibli HSVM seolit katalizatorunun iştirakında həyata keçirilmişdir. Silisium oksidinin qatılığı artırılmış seolitlərdə modul 25 olub, palladiumun qatılığı 1.0 kütlə % təşkil etmişdir. Pd-HSVM katalizatoru Rusiya Federasiyası Elmlər Akademiyasının N.D.Zelinski adına Üzvi Kimya İnstitutunun işləyib-hazırladığı sintez üsuluna (4) əsasən alınmış və onun aktivləşdirilməsi təkmilləşdirilmiş yolla həyata keçirilmişdir.

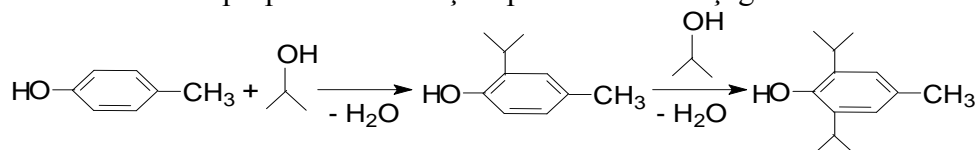
Təcrübələr tərpənməz laylı katalizatoru olan reaksiya aparatında aparılmış, alınan məhsulların analizi qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə Xrom-5 cihazında, NMR spektrlər isə Bruker (Almaniya) aparatında çəkilmişdir. 4-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri 1 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1.*4-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri*

Reaksiyanın şəraiti			4-metilfenolun konversiyası	Çevrilmiş 4-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı,%		
T, °C	ν , st ⁻¹	ν , mol/mol		2İP4MF	2.6DİP4MF	3İP4MF
340	1.0	1:1	45.0	82.0	12.5	3.0
360	1.0	1:1	53.5	76.0	17.5	4.0
360	1.0	1:2	66.5	68.0	24.0	2.5
360	1.0	1:4	80.0	55.0	35.2	3.5
380	1.0	1:1	61.1	66.0	25.0	6.5

Alınan alkilatlarda əsasən 2İP4MF, 2.6DİP4MF olur. Az miqdarda 3-izopropil-4-metilfenola da rast gəlinir. Yüksək temperaturda aparılmış təcrübələrdən alınan alkilatlarda 4-metilfenolun bəzi etil törəmələrinə və ksilenollara da rast gəlinir. Bu kənar məhsullar 2İP4MF-un izopropil spirti ilə alkilləşməsindən də alınır, lakin onların qatılığı az olur.

Deməli, 4-metilfenolun 2-propanolla alkilləşmə prosesi əsasən aşağıdakı sxem üzrə baş verir.



2-izopropil-4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri

Reaksiyanın şəraiti			2-izopropil-4-metilfenolun konversiyası	Çevrilmiş 2-izopropil-4-metilfenola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımı,%	
T, °C	ν , st ⁻¹	ν , mol/mol		2.6DİP4MF	Digər məhsullar
340	1.0	1:1	44.0	91.5	5.6
360	1.0	1:1	50.5	92.0	6.0
360	1.0	1:0.75	40.0	95.5	2.5
360	0.8	1:0.5	39.5	97.5	1.0

Temperaturun artması ilə ardıcıl baş verən prosesin sürəti artır və alkilatlarda əmələ gələn 2.6DİP4MF-un qatılığı çoxalır. Göründüyü kimi, temperaturun 340°C-dən 380°C-yə qaldırılması 2.6DİP4MF-a görə selektivliyi 2 dəfə artıraraq 25.0%-ə çatdırır. Ardıcıl mexanizm üzrə alınan 2.6DİP4MF-un selektivliyi başlanğıcda götürülmüş xammaldakı spirtin mol qatılığının artması ilə də çoxalır. Belə ki, 4-metilfenol və 2-propanolun ekvimolyar nisbətində alınan 2.6DİP4MF-un selektivliyi 360°C-də 17.5% olduğu halda spirtin parsial təzyiqini krezolla müqayisədə 4 dəfə artırıqda bu göstərici 35.2% qalxır. Bütün göstərdiyimiz hallarda, yəni temperaturun və xammaldakı spirtin parsial təzyiqinin artırılması əmələ gələn 2İP4MF-un selektivliyinin azalması ilə müşayiət olunur. Belə ki, temperaturun 340°C-dən 380°C-ə qaldırılması 2İP4MF-in selektivliyinin 16.0% azalmasına, spirtin parsial təzyiqinin 4 dəfə artırılması isə bu göstəricinin 23.0% düşməsinə səbəb olur. Göründüyü kimi, temperatur və xammaldakı spirtin parsial təzyiqinin artırılması birinci mərhələdə əmələ gələn 2İP4MF-in ardıcıl alkülləşməsinin sürətini artırır və katalizatlarda 2.6DİP4MF-in qatılığı artır. Bu da son nəticədə 2.6DİP4MF-ə görə prosesin selektivliyinin 35.2%-ə, çıxımının isə 5.6%-dən 28.2%-ə artmasına səbəb olur.

Katalitik prosesin maraqlı xüsusiyyətinə aid olan digər nəticələrə 4-metilfenolun metanolla alkülləşmə prosesində oksigenə görə metilləşmənin baş vermədiyini reaksiya şəraitində, qismən də olsa, izomerləşmə kimi çevrilmənin olduğunu göstərmək olar. Alınan alkilatların tərkibini analiz etdikdə aydın olur ki, orada 4-metilfenolun izopropil efininə praktiki olaraq rast gəlinmir. Digər tərəfdən alınan reaksiya məhsullarının tərkibində 3-izopropil-4-metilfenola görə reaksiyanın selektivliyi 340°C-də 3.0%, 380°C-də isə 6.5% təşkil edir. Bu nəticələr proseslə bağlı qeyd etdiyimiz xüsusiyyətləri tam təsdiq edir. Tədqiqatın ikinci mərhələsində 2-izopropil-4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyası yuxarıda qeyd etdiyimiz katalizatorun iştirakında öyrənilmiş və alınan nəticələr 2 sayılı cədvəldə verilmişdir. 2İP4MF-in 2-propanolla alkülləşmə reaksiyasından alınan alkilatların tərkibində əsasən 2.6DİP4MF olur ki, ona görə də prosesin selektivliyi yüksək qiymət alır (91.5-97.5%). Tərkibində 2İP4MF-in 2-propanola olan mol nisbəti 1:0.75 olan xammalı katalitik çevrilməyə məruz qaldıqda 2.6DİP4MF-ə görə prosesin selektivliyi 97.5%, çıxımı isə 38.5% olur ki, bu nəticələr də ekvimolyar nisbətdə olan xammalın çevrilməsindən alınan nəticələrdən fərqlənir. Belə ki, son tərkibli xammalın katalitik çevrilməsindən alınan 2.6DİP4MF-in çevrilmiş və başlanğıc 2İP4MF-ə görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 91.5% və 40.3% təşkil edir. Alınmış katalizatların tərkibində, az da olsa, metil- və etilkrezola, diizopropil spirtinə və asetona rast gəlinir. Bu da alkülləşmə prosesində, qismən də olsa, bəzi yan çevrilmələrin getdiyini göstərir. Belə çevrilmələrə 2İP4MF və 2.6DİP4MF-in qismən parçalanmasını, 2-propanolun molekullarası dehidratasiya reaksiyasını və spirtin, qismən də olsa, dehidgenləşməsini misal göstərmək olar.

Beləliklə, Pd-HSVM katalizatorunun iştirakında 4-metilfenolun 2-propanolla alkülləşmə reaksiyası ilə müəyyən edilmiş şəraitdə 2İP4MF və 2.6DİP4MF qarışığını müxtəlif mol nisbətlərində (1:0.13÷0.40) və 90.2÷94.5% ümumi selektivliklə almaq mümkündür. 2İP4MF və

2-propanol əsasında aparılmış katalitik proseddə alınan 2.6DİP4MF-ə görə selektivlik 91.5÷97.5%, çıxım isə 38.2-46.5% təşkil edir. Alınmış 2İP4MF və 2.6DİP4MF-in təmizlik dərəcəsi ~99.0% olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Ganapati D. Yadav, Nirav S. Doshi. Alkylation of phenol and cresols with methyl-tertbutylether and tetr-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts // Applied catalysis A General, 2002, 236, pp. 129-147
2. Deutsch J., Franschke A., Мйллер Д. Алкилирование н-крезола третбутанолом катализируемое гетероноликислотами нанесенными на ZrO₂ // J. Mol. Cat. №1-2, 2004, pp.125-130
3. Агаева Н.А, Шахтактинская П.Т., Тагиев Д.Б. Алкилирование 4-метилфенола пропанолом-2 в присутствии модифицированного кобальтферритового катализатора // Азерб. хим. жур. №3, 2015, с 89-92.
4. Агаев А.А, Тагиев Д.Б. Алкилирование фенола метиловым спиртом на высококремнеземных цеолитах // ЖПХ, т.59, №12. 1985, с.2734-2736

РЕЗЮМЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-ДИИЗОПРОПИЛ-4-МЕТИЛФЕНОЛА

Гаджиева Х.А.

Ключевые слова: 4-метилфенол, 2-пропанол, алкилирование, 2-изопропил-4-метилфенол, 2,6-диизопропил-4-метилфенол, алладий содержащий цеолит, селективность

Приводятся результаты исследования реакций алкилирования 4-метилфенола и 2-изопропил-4-метилфенола 2-пропанолом в присутствии палладийсодержащего цеолитного катализатора. Показано, что в найденных условиях реакции на основе 4-метилфенола и 2-пропанола удастся синтезировать смесь 2-изопропил-4-метилфенола и 2,6-диизопропил-4-метилфенола суммарной селективностью 90,2% и концентраций 2,6-диизопропил 4-метилфенола в смеси 40,0%. В случае 2-изопропил-4-метилфенола и изопропилового спирта селективность процесса получения 2,6-диизопропил-4-метилфенола равна 97,5% при конверсии н-крезола 39,5%.

SUMMARY

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING 2,6-DIISOPROPYL-4-METHYLPHENOL

Hajiyeva Kh.A.

Key words: 4-methylphenol, 2-propanol, alkylation, 2-isopropyl-4-methylphenol, 2,6-diisopropyl-4-methylphenol, palladium containing zeolite, selectivity

The results of a study of the alkylation reactions of 4-methylphenol and 2-isopropyl-4-methylphenol with 2-propanol in the presence of a palladium-containing zeolite catalyst are presented. It was shown that under the found reaction conditions, based on 4-methylphenol and 2-propanol, it is possible to synthesize a mixture of 2-isopropyl-4-methylphenol and 2,6-diisopropyl-4-methylphenol with a total selectivity of 90.2% and concentrations of 2,6-diisopropyl-4-methylphenol in a mixture of 40.0%. In the case of 2-isopropyl-4-methylphenol and isopropyl alcohol, the selectivity of the process for producing 2,6-diisopropyl-4-methylphenol is 97.5% with an n-cresol conversion of 39.5.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	27.12.2019
	Son variant	03.03.2020